

# DYE SYSTEM POLARIZING FILM

Reference 3

**Publication number:** JP11218611  
**Publication date:** 1999-08-10  
**Inventor:** ISHII KUMIKO; OISO SHOJI; MATSUSHITA YOSHIAKI  
**Applicant:** NIPPON KAYAKU KK  
**Classification:**  
**- International:** G02B5/30; C09B31/22; G02B5/30; C09B31/00; (IPC1-7): G02B5/30; C09B31/22  
**- European:**  
**Application number:** JP19980032408 19980130  
**Priority number(s):** JP19980032408 19980130

Report a data error here

## Abstract of JP11218611

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polarizing film of a neutral color having characteristics of excellent polarization performance, excellent moisture resistance and heat resistance. **SOLUTION:** This dye system polarizing film contains at least one water-soluble dye expressed by formula (1) (where A denotes a benzene ring which may have a methyl group and R denotes an amino group, methyl amino group, ethyl amino group or phenyl amino group, respectively) or the copper complex salt dye thereof and at least one or above other org. dye having an absorption characteristic in a wavelength region different from the absorption wavelength region of the dye.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特許文庫 3

Reference 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-218611

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

G02B 5/30

G02B 5/30

C09B 31/22

C09B 31/22

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-32408

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月30日

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(72) 発明者 石井 久美子

埼玉県川越市伊勢原町 4-10-5

(72) 発明者 大磯 昭二

埼玉県与野市上落合 6-8-25-202

(72) 発明者 松下 義昭

埼玉県浦和市大原 1-6-6

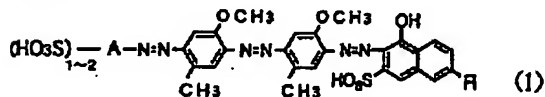
(54) 【発明の名称】 染料系偏光膜

(57) 【要約】

【課題】 偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れた特徴を有する中性色の偏光膜の開発。

【解決手段】 遊離酸の形で下記式 (1)

【化 1】

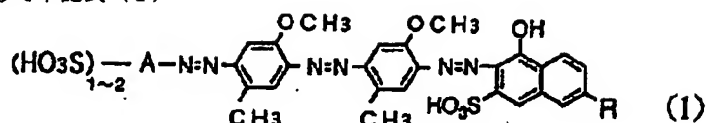


(式中、Aはメチル基をもつこともあるベンゼン環を、Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基またはフェニルアミノ基をそれぞれ表す。) で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種、及び該染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する他の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする染料系偏光膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形で下記式(1)

## 【化1】



(式中、Aはメチル基をもつこともあるベンゼン環を、Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基またはフェニルアミノ基をそれぞれ表す。)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種、及び該染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する他の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする染料系偏光膜。

【請求項2】偏光膜が、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムである請求項1に記載の偏光膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染料系偏光膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光の透過・遮へい機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに液晶ディスプレイ(LCD)の基本的な構成要素である。このLCDの適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェクタ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計測機器等の広範囲に広がり、使用条件も低温～高温、低湿度～高湿度の幅広い条件で使用されることから、偏光性能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められている。

【0003】現在、偏光膜は延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどの偏光基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態では長時間使用するにはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにホルマリンあるいはほう酸を含む水溶液で処理したり、また

透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが十分とはいえない。一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜はヨウ素系偏光膜に比べ、耐湿性および耐熱性は優れるものの、一般に初期偏光性能が十分ではない。

【0004】また、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態(直交位)で、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における特定波長の光漏れ(色漏れ)があると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における直交位の透過率(直交透過率)を一様に低くしなければならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた偏光性能および耐湿性・耐熱性を有する中性色(グレー)の高性能な偏光膜を提供することにある。

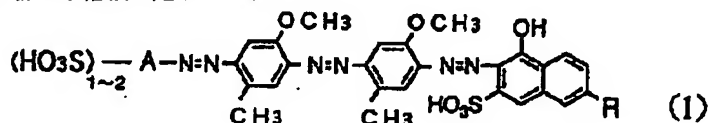
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を有する偏光膜が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有することを見だし、さらにはかかる特定の染料とともに、中性色を有する偏光膜とするための特定の選択された染料を有させることにより、偏光性能及び耐久性に優れるとともに、可視光領域における色もれも少なくなることを見だし、本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、(1)遊離酸の形で下記式(1)

【0008】

【化2】

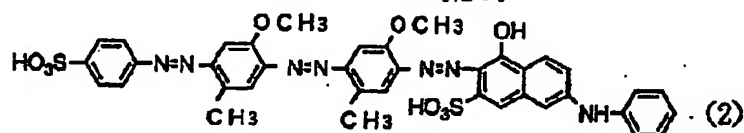


【0009】(式中、Aはメチル基をもつこともあるベンゼン環を、Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基またはフェニルアミノ基をそれぞれ表す。)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1

種、及び該染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する他の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする染料系偏光膜、(2)偏光膜が、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムで

ある(1)に記載の偏光膜、に関する。

【0010】上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を1種以上有してなる偏光膜は、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れる特徴を有する。さらに上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を有した偏光膜は別の有機染料を含有することにより、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れた特徴を有する中性色の偏光膜を提供するものである。



【0013】式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料の少なくとも1種と併用させる他の有機染料は、式(1)の染料またはこの銅錯塩染料が有する吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を持ち、二色性の高いものであれば、いかなるものでもよい。具体的には、例えばシー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー44、シー・アイ・ダイレクト・イエロー142、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ6、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ107、シー・アイ・ダイレクト・レッド2、シー・アイ・ダイレクト・レッド31、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド247、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59、シー・アイ・ダイレクト・グリーン85、特開昭59-145255号公報に記載された染料、および特開昭60-156759号公報に記載された染料等挙げられ、これらの色素は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。

【0014】さらに好ましい配合系として、前記式

(1)で表される染料を少なくとも1種含有し、さらにオレンジ、レッドおよびグリーンの有機染料を少なくとも1種ずつ含有する染料系偏光膜が挙げられる。それぞれの配合割合は特に限定されるものではないが、一般的には、式(1)で表される染料の重量を基準として、前記の有機染料の少なくとも一種以上の合計で0.1~10重量部の範囲で用いるのが好ましい。このように構成した偏光膜は中性色を有し、可視光領域、特に400~700nmの波長領域において直交位の色漏れがなく、偏光性能に優れ、また高温、高湿状態においても変色や偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。

【0015】高分子フィルムとしては、たとえばポリビニルアルコールまたはその誘導体、これらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン

【0011】

【発明の実施の形態】式(1)で表される水溶性染料は、特開平3-12606号公報に記載されているように、通常のアゾ染料の製法に従い公知のジアゾ化、カップリング法で容易に製造できる。式(1)の染料において下記式(2)で表せる染料が特に好ましい例として挙げられる。

【0012】

【化3】

酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの、EVA(エチレン/ビニルアセテート)樹脂、ケン化EVA樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂などからなるものが利用される。なかでも、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点から、好適に用いられる。

【0016】このような高分子フィルムに二色性染料を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、たとえば次のように行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染浴を調整する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.001~10重量%程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を1~10重量%程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調整した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40~80℃程度である。

【0017】二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用いてもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行ってもよい。二色性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を1~15重量%、好ましくは3~10重量%の範囲とし、処理は30~80℃、好ましくは40~75℃の温度範囲で行われる。

【0018】更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜

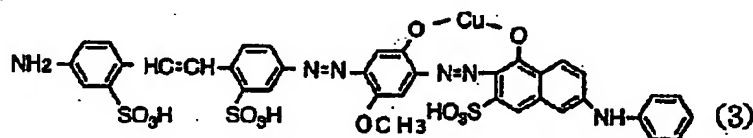
を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセレート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂からなるフィルムが用いられる。

【0019】このようにして、式(1)で表される染料と前記した他の有機染料を併用することによって、耐湿性、耐熱性に優れ、可視光領域における直交位での光もれの少ない中性色の偏光膜を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0021】実施例1



【0023】実施例2

上記式(2)で表される染料のナトリウム塩を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.04%、特開昭60-156759号公報、実施例23において公開されている下記式(4)で表される染料のナトリウム塩を0.03%および芒硝を0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコ

上記式(2)で表される染料のナトリウム塩を0.06%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.02%、特開昭60-156759号公報、実施例38において公開されている下記式(3)で表される染料のナトリウム塩を0.04%および芒硝を0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が99.9%であり、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

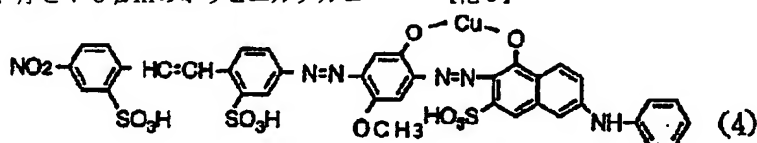
【0022】

【化4】

ールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が99.9%であり、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

【0024】

【化5】



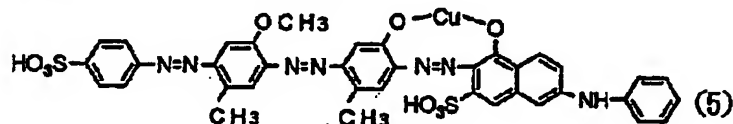
【0025】実施例3

式(2)で表される染料のナトリウム塩を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.04%、特開平3-12606号公報、実施例5において公開されている、下記式(5)で表される染料のナトリウム塩を0.04%および芒硝を0.3%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分

間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が99.5%であり、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

【0026】

【化6】



【0027】実施例4

特開平3-12606号公報、実施例2において公開されている、下記式(6)で表される染料のナトリウム塩を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39

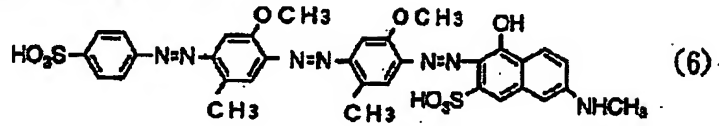
を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.03%、特開昭60-156759号公報、実施例23において公開されている、前記式(4)で表される染料のナトリウム塩を0.04%および芒硝を0.3%

の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75 $\mu$ mのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が9.9.

3%であり、高温・高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

【0028】

【化7】



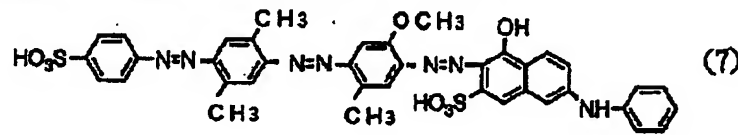
#### 【0029】比較例1

実施例1において使用した式(2)で表される染料の代わりに、特開平5-295281号公報、実施例1において公開されている下記式(7)で表されるトリスアゾ染料を使用する以外は実施例1と同様にして中性色の偏

10 光膜を得た。得られた偏光膜は、単板透過率40%における偏光率が9.8.7%であり、本発明の中性色の偏光膜より劣っていた。

【0030】

【化8】



#### 【0031】

【発明の効果】本発明の染料系偏光膜は、特定の染料とともに、中性色を有する偏光膜とするための特定の選択された染料を含有させることにより、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能と、優れた耐久性を有する。さらに可視光領域における色もれも少なくすることができる。即ち、この偏光膜は、高分子フィルムに二種

20 類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の偏光膜であって、可視光領域、特に400~700nmの波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有する高性能な偏光膜である。このため、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途などに好適である。